

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-064305

(43)Date of publication of application : 19.03.1991

(51)Int.Cl.

C08F 8/42  
C09J133/02

(21)Application number : 01-200259

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1989

(72)Inventor : MORINO IKUO  
FUJITA IZUMI**(54) AQUEOUS SILANE-MODIFIED HIGH-MOLECULAR COMPOUND DISPERSION COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prepare an aq. silane-modified high molecular compd. dispersion compsn. exhibiting an excellent adhesive power even under highly humid conditions and having a consistent effect even after a long storage by compounding a water-sol. carboxylated resin, an aq. high molecular compd. dispersion, and a water-sol. aminated silane coupling agent.

**CONSTITUTION:** 100 pts.wt (based on the solid content) aq. high molecular compd. dispersion is compound with 0.2-2 pts.wt. water-sol. carboxylated resin having an acid value of 30-800 and 0.1-3 pts.wt. water-sol. aminated silane coupling agent to give an aq. silane-modified high molecular compd. dispersion compsn., which exhibits an excellent adhesive power to various substrates, esp. to glass, even under highly humid conditions and has a consistent effect even after a long storage.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑮ 発明の名称 シラノ変性高分子水性分散体組成物

⑯ 特 願 平1-200259

⑰ 出 願 平1(1989)8月3日

⑱ 発 明 者 森 野 郁 夫 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 藤 田 和 泉 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

明 細 書

1. 発明の名称  
シラノ変性高分子水性分散体組成物

2. 特許請求の範囲

カルボキシル基を含有する水溶性樹脂と高分子水性分散体および分子中にアミノ基を有する水溶性シラノカ、アリンゾ剤からなり、カルボキシル基を含有する水溶性樹脂が30から800の酸価を有するものであり、かつ高分子水性分散体の固形分100重量部に対して、該水溶性樹脂は0.2重量部～2重量部、分子中にアミノ基を有するシラノカ、アリンゾ剤は0.1重量部～3重量部量配合されてなる、シラノ変性高分子水性分散体組成物。

3. 発明の詳細な説明  
(産業上の利用分野)

本発明は、新規なシラノ変性高分子水性分散体組成物に関する。

生じると理解できる。

(従来の技術)  
ケイ酸塩ガラスを代表とするガラス類は建材用や、自動車用、容器類などに大量に使用されている。しかしながら、ガラス類に対し有機高分子を主体とする粘着剤や接着剤を用いて接着しようとする場合および、ガラス類に有機高分子を主体とする塗装材を塗布する場合、通常の環境温度条件下では問題は少ないが、高湿度条件下や水中に置かれた場合は、これらの接着力、密着性が極端に低下する問題が生じる。これらの問題は、ガラス界面の親水性に由来し、有機高分子層とガラス間の界面に容易に水が浸透する結果、接着力の低下を生じると理解できる。

加することが試みられている。

一方、最近有機溶剤系コーティング材に対する労働環境上の問題および火災の危険性などから、水系コーティング材に対するニーズが強まっている。この結果、水系の粘着剤、接着剤、塗装材に用いても、ガラス面に対する接着性、特に耐水接着性の優れた素材が求められている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、水系のコーティング材に対して、ガラス面への接着性を改良する目的で、シロソ

カッタリソソ剤の添加を行った場合、添加後、経時的にその効果が低下する問題がある。これらはシロソカッタリソソ剤の加水分解が水との接触でシロソール基に変化し、更に吸水縮合によってポリシロキサゲンを生成し、ガラス面への接着性改良効果が低下するためと考えられる。

このことから、水系コーティング材へのシロソカッタリソソ剤の添加は使用直前とする、いわゆる二液化の対応がなされている。これを一液化し

アソソ剤の添加においても、目的とする高湿度条件下や水中に置かれた場合に、ガラス面に対する優れた接着性を発現し、かつその効果が組成物配合後の貯蔵時間に対して長く保持され得る水性コーティング材組成物を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、この様な目的を達成するために鋭意検討した結果、特定量のカルボキシシル基を有する水溶性樹脂と、分子中にアミノ基を有するシロソカッタリソソ剤とを高分子水分散体に組み合わせた特定の組成物を用いることにより、所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明は：

カルボキシシル基を含有する水溶性樹脂と高分子水分散体および分子中にアミノ基を有する水溶性シロソカッタリソソ剤からなり、カルボキシシル基を含有する水溶性樹脂が30～800の酸価を

この問題を解決する手段として従来一般に行われてきたのは、ガラス面に予めシロソカッタリソソ剤をアソソ塗工する方法である。

シロソカッタリソソ剤は、分子中に有機官能基と加水分解性基の両方が存在する有機ケイ素化合物であり、有機材料と無機材料の接着力を改良するアソソ塗工として広い範囲で実用に供されている。ガラス面にアソソ塗工された場合は、加水分解基（例えば、メトキシ基、エトキシ基またはクロル基など）あるいはこれの加水分解残基である水酸基などを介してガラス面に強固に接着したシロソカッタリソソ剤分子が、残る有機官能基で有機ポリマー層に結合する結果、ガラス面と有機高分子層の強固な接着が計れ、これを高湿度下や水浸漬などの条件下に晒しても、優れた接着力と保持性が発現される。

これに対して、これらのシロソカッタリソソ剤をアソソ塗工する手間を省くことを目的として、接着剤、粘着剤あるいは塗装材などのコーティング材液に、予めシロソカッタリソソ剤を添加使用できるとする技術が特開昭60-163975号公報に開示されている。これは特定のアミノ基含有シロソカッタリソソ剤と水性エポキシ樹脂とを混合した組成物を組み合わせたものである。樹脂などに対する耐水接着性の改良効果が示されかつ、その効果が長期に持続するとされている。

しかし、その実施例で明らかな如く、貯蔵安定性も含めて有効な改良効果を発現するのは、樹脂固形分当たりのシロソカッタリソソ剤添加量が0.8%では不足であり、それ以上の量を添加する必要がある。シロソカッタリソソ剤は一般に高価であり、かつこれを添加することによって、コーティング材を構成する重合体は架橋反応などによる性能変化をきたす。このために、シロソカッタリソソ剤の添加量はできるだけ少量に抑え得る方が有利である。

(発明が解決しようとする課題)

以上ことから、本発明は、少量のシロソカッ

800を越える水溶性樹脂を用いると、ソラソ  
カウアリソクが適量配合された配合物を用いて  
も、ガラス面に對する耐水接着性の劣るものとな  
る。

これらのカルボキシル基を含有する水溶性樹脂  
は、その重量平均分子量が1万以上のものを用い  
ることが好ましい。重量平均分子量が1万を下廻  
るものを用いると、ソラソカウアリソクが適量  
配合された配合物を用いても、やはりガラス面に  
對する耐水接着性の劣るものとなる。

このようなカルボキシル基を含有する水溶性樹  
脂には各種のものがあるが、その好ましい例とし  
ては、メタアクリル酸やアクリル酸類が、アクリ  
ル酸エチルなどの親水性アクリル酸アルキルエス  
テル類と共重合され、水分散体の形で市販されて  
いる。アルカリ可溶型高分子水性分散体があり、  
その他の例として高分子量ポリアクリル酸類も挙  
げられる。

これらのカルボキシル基を有する水溶性樹脂は、  
高分子水性分散体の固形分10重量部に対して

成物に関する。  
本発明において、カルボキシル基を含有する水  
溶性樹脂としては、30～800の酸価を有する

酸価とは水溶性樹脂をエチルアルコール/エチ  
ルエーテルの1:1混液に溶解または膨潤させ、  
水酸化カリウムのエチルアルコール溶液を用い、  
フェノールフタレイ指示薬の变色点を基準に滴  
定を行い、水溶性樹脂1g当たりの中和に要した  
水酸化カリウムのミリグラム数をいう。

酸価が30を下廻る場合は、水溶性樹脂とソラ  
ソカウアリソクを適量添加した配合物において  
も、高湿度下や水中浸漬条件下でのガラス類に對  
する優れた接着性を、該組成物の貯蔵時間に對し  
て長く保持する効果が充分でない。逆に、酸価が

0.2重量部～2重量部の範囲で添加される。0.

2重量部以下の添加量では、ソラソカウアリソク  
剤の添加による高湿度条件下や水中に置かれた場  
合のガラス類に對する優れた接着性の発現を長く  
保持する効果が充分でない。逆に、2重量部以上  
を添加すると、ソラソカウアリソク剤が適量添加  
された配合物においても、水溶性樹脂の質水化効  
果によつて、高湿度条件下や水中に置かれた場合  
のガラス類に對する接着性の低下を招く。

本発明におけるソラソ変性高分子水性分散体組  
成物には、分子中にアミノ基を有する水溶性ソラ  
ソカウアリソク剤が高分子水性分散体の固形分1  
00重量部に対して0.1重量部～3重量部の範  
囲で、好ましくは0.2重量部～1.5重量部の範  
囲で添加される。

分子中にアミノ基を有する水溶性ソラソカウア  
リソク剤は各種のものがあるが、その代表例はア  
ー(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメト  
キシシラン、ア-((2-アミノエチル)アミノア  
ロピル)メチルジメトキシシラン、ア-アミノプロ

本発明におけるソラソ変性高分子水性分散体組  
成物に用いられる高分子水性分散体には、各種の  
接着力の低下を招く欠点を生じる。  
ポリオレフィン樹脂などの難接着接着体に對する  
をきたす他、接着剤では内部ひずみの増大により  
性に変化を及ぼし、特に接着剤では接着性の低下  
に變化を及ぼし、特に接着剤では接着性の低下  
部に對して3重量部を越え、粘着剤や接着剤、  
塗装材などのコーティング材としてのポリマー物  
や水中に置かれた場合のガラス類に對する接着性  
が充分でない。逆に、該ソラソカウアリソク剤の  
添加量が、高分子水性分散体の固形分100重量  
部に對して3重量部を越え、粘着剤や接着剤、  
塗装材などのコーティング材としてのポリマー物  
に對する接着性の低下を招く。

や、水中に置かれた場合のガラス面に対する優れた接着性を、貯蔵時間に対して長期にわたり発揮する。しかし、使用する工程上の必要性があれば、修正される直前に組成物の構成成分を配合することも可能である。

本発明で規定するシラソキシ系高分子水性分散体組成物は水性コーティング材として、粘着剤、接着剤、塗装材など各種の用途に使用可能である。これらの用途において必要であれば、酸化チタンの無機顔料類などの他、各種の有機顔料類、炭酸カルシウムなどの充填料、ロジンエステル類などの粘着付与剤、シオキシルフタレートなどの可塑剤等、各種の添加剤を更に配合することが可能である。

#### (実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されないことは言うまでもない。また文中で部とあるのはすべて重量部を意味する。

#### 参考例 1

メタクリル酸メチル50部、アクリル酸nブチル44.5部、メタクリル酸5部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム系界面活性剤(レブノールW2-花王製)、グン0.25部、過硫酸アモニウム1.5部、イソソ交換水240部を乳化槽に仕込み、ホモジナイザーで乳化して均質な乳化液を得た。続いて、60部と過硫酸アモニウム1部を入れ、80℃に昇温した。この反応器中に、充分な攪拌下で80℃に保ちつつ前記乳化液を4時間かけて滴下し、滴下終了後、内温を80℃に保って1時間攪拌を続けて反応を完結し、冷却後、アモニウムpH7.5に調整して安定なラックスAを得た。

#### 参考例 2

メタクリル酸メチル150部、アクリル酸nブチル44.5部、メタクリル酸5部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム系界面活性剤(レブノールW2-花王製)、グン0.25部、過硫酸アモニウム1.5部、イソソ交換水240部を乳化槽に仕込み、ホモジナイザーで乳化して均質な乳化液を得た。続いて、60部と過硫酸アモニウム1部を入れ、80℃に昇温した。この反応器中に、充分な攪拌下で80℃に保ちつつ前記乳化液を4時間かけて滴下し、滴下終了後、内温を80℃に保って1時間攪拌を続けて反応を完結し、冷却後、アモニウムpH7.5に調整して安定なラックスAを得た。

実施例1～5および、比較例1～3

参考例1で得たラックスAに、カルボキシル基を含有する水溶性樹脂とアミノ基を有するシラソキシ系樹脂とを配合して粘着剤組成物の養生前後の粘着性能測定効果を表-1に示した。

粘着剤組成物をPETフィルム(厚さ25μ)に乾燥膜厚25μになる量で塗工し、105℃のオーブン中で5分間乾燥させた後、離型紙をフィルムで貼り合わせ、粘着シートとした。

養生条件：  
粘着剤組成物を密閉された容器に入れ、20℃雰囲気下で3ヶ月、6ヶ月保存した。

粘着性能測定条件：

①高湿度下則離接が強く：

上記の方法で得た粘着シートを25℃中、25

0 mm 量に切断し、エタノールで脱脂処理した。

5. 2. 0℃、相対湿度65%の雰囲気中で

2kgのローラーを1往復させて圧着した試験体を、

同雰囲氣下で24時間放置した後、20℃、相對

温度 100% 雰囲気 48 時間 さらした。48 時

間経過した試験体を 20℃、相対湿度 65% 雰囲気

空气中に取り出し、15分後、チンクロノ型定速引

張試験機を用い、3000<sup>mm</sup>/分の引張り速度で引

き別かし、割型接合強さを測定した。

②水中浸漬剝離接着強さ：

①と同様の方法でガラス板に粘着シートを貼り

つけた試験体を20℃の水中に48時間浸漬した

後、20℃、相对湿度65%雰囲気下に取り出し、

付着した水を拭き取り、①と同様の条件で、剥離

接着強さを測定した。

[illegible]

表一！

(注-1) : 水溶性性脂 a はアルカリ可逆型高分子水性分散体  
b は高分子付米リエーテル酸  
c は市販米リエーテル系

（純度20.0）	（純度15.0）	（純度10.0未満）
----------	----------	------------

[illegible]

実施例 6 ~ 10 および、比較例 4 ~ 6

参考例 2 で得たラテックスに、カルボキシル基を含有する水溶性樹脂とアミノ基を有するシラ

ソカウ、アリンゾ剤を配合した接着剤用組成物の接着前後の接着性能測定結果を表-2に示した。

接着力測定用試験体の作製方法及び養生条件、  
接着性能測定条件は以下の通りである。

接着力測定用試験体の作製方法：

接着剤用組成物をエタノールで脱脂したガラス

板にウエットで50℃塗布した面に、2.5mm巾、250mm長さで切断した綿布を、ウエット状態で強く指圧にて圧着し、20℃、相対湿度65%野

図 12 下で 1 週間乾燥したものを試験体とした。

**養生条件：**

粘着剤組成物の養生条件と同じ。

接着性能測定条件：

① 高湿度下剥離接着強さ：

上記の方法で作製した接着性能測定用試験体を、

20℃、相対湿度100%の雰囲気下に48時間

さらした後、20℃、相対湿度65%雰囲気中に

[illegible]

表-2

(注-1): 水性抽出液 a はアルカリ可溶性高分子水性分散体 (数量2.00) (数量75.0) b は成分増量剤 (数量1.0未満) c は市販ポリエーテル系 (数量1.0未満)

[illegible]

以上表-1、表-2に示された結果より明らか  
なように、本発明で規定するシラソ酸性高分子水  
性分散体組成物は、長期間養生後も、変わらぬ優  
れたケイ酸塩ガラスに対する耐水接着性を有して  
いる。

(発明の効果)

本発明においては、特定のカルボキシル基含有  
水溶性樹脂にアミノ基含有の水溶性シラソカッ  
リソソ剤を配合させた組成物としたので、高湿度  
などの条件でも、各種基材、とくにガラス基材に  
対して優れた接着力を示すと共にその効果が長期  
の貯蔵にも変わらない、耐水接着性の水性コー  
ティング材を与える。

代理人

清水



(ほか1名)